

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-243860

(43)公開日 平成4年(1992)8月31日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 7 C 323/40		8217-4H		
A 6 1 K 7/09		7327-4C		
C 0 7 C 323/41		8217-4H		
323/42		8217-4H		

審査請求 未請求 請求項の数20(全 13 頁)

(21)出願番号	特願平3-160451	(71)出願人	391023932 ロレアル LOREAL フランス国パリ, リュ ロワイヤル 14
(22)出願日	平成3年(1991)7月1日	(72)発明者	ジャン・メニヤン フランス93290トランブレ・レ・ゴネース, リュ・アレビイ 8番
(31)優先権主張番号	9 0 0 8 3 4 3	(72)発明者	ジェラール・マル フランス77580ピリエール・シユール・モ ラン, グラン・リュ18番
(32)優先日	1990年7月2日	(74)代理人	弁理士 青山 葆 (外1名)
(33)優先権主張国	フランス (FR)		

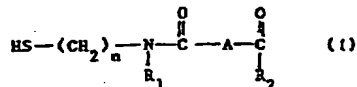
(54)【発明の名称】 還元剤としてコハク酸誘導体を含む毛髪のパーマネント変形用化粧組成物

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 実際上無臭のパーマネント用還元組成物の提供。

【構成】 還元剤として、下記の式、

【化1】



【式中、nは2または3、Aは

(i) $-(\text{CH}_2)_m-$ 、(式中、mは2または3である。)(ii) $-\text{CHR}_3-\text{CHR}_4-$ 、(式中、 R_3 および R_4 は、それぞれ、1-4個の炭素原子を持つアルキルを表わすか、または R_3 および R_4 は、隣接する炭素原子と共にシクロヘキサン環を形成する。)および(iii) $-\text{CR}_5=\text{CR}_6-$ 、(式中、 R_5 および R_6 は、それぞれ、水素、1-4個の炭素原子をもつアルキルを表わすか、または R_5 および R_6 は、隣接する炭素原子と共にベンゼン環を形成する)から選択された2価の基を表わす、 R_1 は、水素、 R_2 は、ヒドロキシ、または R_1 お

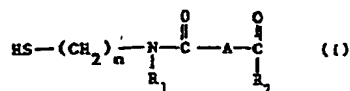
よび R_2 は一緒になって単結合を形成する。】で示される、少なくとも1種のN-(メルカプトアルキル)スクシンアミドまたはN-(メルカプトアルキル)コハク酸イミドまたはそれらの同族体の1種またはこの遊離酸形化合物の有機または無機塩基の塩を、化粧用に受容され得る賦形剤中に含む、毛髪のパーマネント変形のための施術の第一段階のための化粧用組成物。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 還元剤として、下記の式、

【化1】



【式中、nは2または3、Aは

(i) $-(\text{CH}_2)_m-$ 、(式中、mは2または3である。)(ii) $-\text{CHR}_3-\text{CHR}_4-$ 、(式中、 R_3 および R_4 は、それぞれ、1-4個の炭素原子を持つアルキルを表わすか、または R_3 および R_4 は、隣接する炭素原子と共にシクロヘキサン環を形成する。)および(iii) $-\text{CR}_5=\text{CR}_6-$ 、(式中、 R_5 および R_6 は、それぞれ、水素、1-4個の炭素原子をもつアルキルを表わすか、または R_5 および R_6 は、隣接する炭素原子と共にベンゼン環を形成する)から選択された2価の基を表わす、 R_1 は、水素、 R_2 は、ヒドロキシ、または R_1 および R_2 は一緒になって単結合を形成する。】で示される、少なくとも1種のN-(メルカプトアルキル)スクシニアミド酸またはN-(メルカプトアルキル)コハク酸イミドまたはそれらの同族体の1種またはこの遊離酸形化合物の有機または無機塩基の塩を、化粧品に受容され得る賦形剤中に含む、毛髪のパーマメント変形のための施術の第一段階のための化粧用組成物。

【請求項2】 遊離酸形の式(1)の化合物の塩が、アンモニウム、第2級または第3級アミン、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩である請求項1の組成物。

【請求項3】 式(1)において、 R_1 が水素を表わし、 R_2 がヒドロキシを表わし、化合物が、

N-(2-メルカプトエチル)スクシニアミド酸

N-(3-メルカプトプロピル)スクシニアミド酸

N-(2-メルカプトエチル)ヘキサヒドロフタルアミド酸

N-(3-メルカプトプロピル)ヘキサヒドロフタルアミド酸

N-(2-メルカプトエチル)フタルアミド酸

N-(3-メルカプトプロピル)フタルアミド酸

N-(2-メルカプトエチル)グルタルアミド酸

N-(3-メルカプトプロピル)グルタルアミド酸および

N-(2-メルカプトエチル)マレアミド酸

から選択される、請求項1の組成物。

【請求項4】 式(1)中で、 R_1 と R_2 が一緒になって単結合の形をとり、化合物が、

N-(2-メルカプトエチル)コハク酸イミド

N-(3-メルカプトプロピル)コハク酸イミド

N-(2-メルカプトエチル)グルタル酸イミド

N-(3-メルカプトプロピル)グルタル酸イミド

2

N-(2-メルカプトエチル)ヘキサヒドロフタルイミドおよび

N-(3-メルカプトプロピル)ヘキサヒドロフタルイミド

から選択される、請求項1の組成物。

【請求項5】 式(1)の化合物が、組成物の総重量に対して2から20重量パーセントで存在する、請求項1の組成物。

【請求項6】 式(1)の化合物が、組成物の総重量に対して5から10パーセントの範囲の量で存在する、請求項1の組成物。

【請求項7】 アンモニア、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、炭酸または炭酸水素アルカリまたはアンモニウム、水酸化アルカリから選択されたアルカリ性剤を使うかまたは、塩酸、酢酸、乳酸、シュウ酸またはホウ酸から選択された酸性化剤を使うことによって得られる4.5から11のpHを持つ、請求項1の組成物。

【請求項8】 pHが6から10の範囲である請求項7の組成物。

【請求項9】 チオグリコール酸、グリセリンモノチオグリコール酸エステル、グリコールモノチオグリコール酸エステル、システアミンおよびその C_1-C_4 アシル化誘導体、システイン、N-アセチルシステイン、糖のN-メルカプトアルキルアミド、 β -メルカプトプロピオン酸およびその誘導体、チオ乳酸、チオリンゴ酸、パンテチン、チオグリセリン、亜硫酸または亜硫酸水素アルカリ金属またはアルカリ土類金属、N-(メルカプトアルキル) ω -ヒドロキシアルキルアミド、N-モノまたはN、N-ジアルキル4-メルカプトブチルアミドおよびアミノメルカプトアルキルアミドから選択された少なくとも1種の他の還元剤をも含む請求項1の組成物。

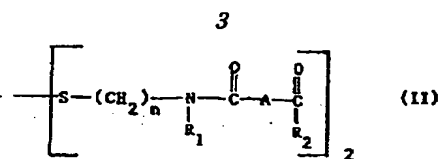
【請求項10】 少なくとも1種の陽イオンポリマー、軟化剤、タンパク加水分解液、ワックス、乳白剤、香料、染料、非イオンまたは陽イオン表面活性剤、処理剤または浸透剤をも含む、請求項1の組成物。

【請求項11】 少なくとも1種のジスルフィドを含み、組成物が自己中和するものである、請求項1の組成物。

【請求項12】 ジスルフィドが、ジチオグリコール酸、ジチオグリセリン、シスタミン、N、N-ジアセチルシスタミン、シスチン、パンテチン、N-(メルカプトアルキル) ω -ヒドロキシアルキルアミドのジスルフィド、N-モノまたはN、N-ジアルキル4-メルカプトブチルアミドのジスルフィドおよびアミノメルカプトアルキルアミドのジスルフィドから選択される、請求項11の組成物。

【請求項13】 ジスルフィドが式(1)の化合物のジスルフィドであり、式、

【化2】



〔式中、nは2または3、Aが(i) - (CH₂)_m -、
(式中、mは2または3である。)

(ii) - CHR₃ - CHR₄ - (式中、R₃およびR₄は、
それぞれ水素、1から4個の炭素原子を持つアルキル、
またR₃およびR₄は、隣接する炭素原子と共にシクロヘ
キサン環を形成する。) および、

(iii) - CR₅ - CR₆ - (式中、R₅およびR₆は、そ
れぞれ、水素、1から4個の炭素原子を持つアルキル、
またはR₅およびR₆は、隣接する炭素原子と共にベンゼ
ン環を形成する。) から選択された2個の基を表わし、
R₁は水素、R₂はヒドロキシ、またはR₁およびR₂は、
一緒になって単結合を形成する。〕で示される、請求項

11の組成物。
【請求項14】 式(II)のジスルフィドが、ビス
[N-(3-カルボキシプロピオニル) N-エチル] ジ
スルフィド、ビス [N-(2-カルボキシシクロヘキサ
ンカルボニル) N-エチルコハク酸イミド] ジスルフィ
ドおよびビス [N-エチルコハク酸イミド] ジスルフィ
ドから選択された、請求項13の組成物。

【請求項15】 ジスルフィドが、式(II)の化合物
に対して、0.5から2.5のモル比率で存在する、請
求項11の組成物。

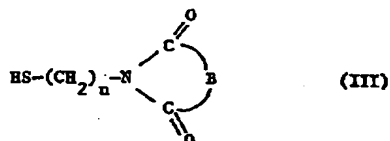
【請求項16】 ジスルフィドが、式(I)の化合物に
対して、1から2のモル比率で存在する、請求項11の
組成物。

【請求項17】 第一段階で、毛髪に還元組成物を適用
することによってケラチンのジスルフィド結合を還元
し、第二段階で、毛髪に酸化組成物を適用することによ
ってこの結合を再生することを含み、上記還元組成物は
請求項1の化粧用組成物である毛髪のパーマメント変形
のための方法。

【請求項18】 第一段階で、還元組成物を5から60
分間、毛髪に接触させておく、請求項17の方法。

【請求項19】 式、

【化3】



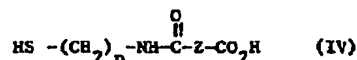
〔式中、nは2または3、およびBは、(i) - (CH₂)_s -、

(ii) 1, 2-シクロヘキシリデン、および

(iii) -CH=CH-、この場合、nは3から成る群か
ら選択された2個の基を表わす。〕で示される化合物お
よびそれらの対応するジスルフィド。

【請求項20】 式、

【化4】



〔式中、nは2または3、

(a) nが2の時、Zは1, 2-シクロヘキシリデン、
および

(b) nが3の時、Zは、

(i) - (CH₂)_m -、(式中、mは2または3であ
る。)

(ii) -CH=CH-

(iii) 1, 2-シクロヘキシリデン、および

(iv) O-フェニレンから選択された2個の基である。〕
で示される化合物および対応するジスルフィド、またn
が2でZがO-フェニレンを表わす対応するジスルフィ
ド。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、還元剤としてN-
(メルカプト アルキル) スクシニアミド酸またはN-
(メルカプト アルキル) コハク酸イミドの誘導体また
はそれらの同族体を含む、毛髪のパーマメント変形施術
の最初の段階で使用される化粧還元組成物およびその
毛髪のパーマメント変形方法における使用に関するもの
である。

【0002】

【従来の技術】 毛髪のパーマメント変形を実施する技法
は、最初の段階で、還元剤を含む組成物を使ってケラチ
ン(シスチン)のジスルフィド結合の開裂を実施し(還
元段階)、次に、好ましくは毛髪をすすいだ後、第2段
階で、毛髪を希望の形にするために、伸張状態にある毛
髪に酸化組成物を適用することによって(酸化段階、定
着ともいう)ジスルフィド結合を再構成することを含
む。この技術は、毛髪のウェーブまたは毛髪の伸張また
は直毛化のどれにも有効である。パーマメントウェーブ
施術の第1段階を実施する組成物は、通常、ローショ
ン、クリーム、ゲルまたは液状の担体中に希釈された粉
末の形で提供され、好ましくはメルカプトタンを還元剤と
して含む。この後者のうち、現在使われているものは、
チオグリコール酸およびチオ乳酸またはこれらの酸の混
合物と、例えばグリセリンまたはグリコールのモノチオ
グリコール酸エステルのような、そのエステルである。
これらの還元剤は角質のジスルフィド結合を還元するの
に特に有効であり、主に、パーマメントウェーブ施術に
おいてとくに好まれる生成物とみなされ得るチオグリコ
ール酸を含む。それは約50%の量で還元をもたらす。
しかしながら、これらの還元剤は、硫黄化合物の特質
上、悪臭を発生し、それが時にパーマメントウェーブ施
術を、それを受けている人にとってだけでなく、それを
行なっている人にとっても、苦痛なものにしているとい

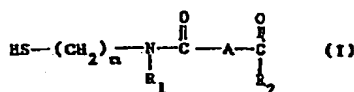
5

う、大きな欠点を示している。この欠点を補うという観点から、通常は、悪臭をおおうための香料が用いられる。鋭意研究の結果、全く予期しない、驚くべきことに、新しい種類のN-(メルカプト アルキル) スクシニアミド酸またはN-(メルカプト アルキル) コハク酸イミドの誘導体またはそれらの同族体を使うことによって、還元剤を使う技術の欠点を改善することが可能であることが観察されるに至った。

【0003】

【発明の記載】この発明の組成物の還元剤は、実際に良好な還元属性を示し、なおかつ事実上無臭である。したがって、この発明は、新規の工業製品として、適切な化粧用賦形剤の中に、還元剤として、次の式、

【化5】



【式中、nは2または3、Aは、式(i)-(CH₂)_m、(式中、mは2または3)、式(ii)-CHR₃-CHR₄、(式中、R₃およびR₄は各々、個別に、1から4個の炭素原子を持つアルキルを表わすかまたはR₃およびR₄は、隣接する炭素原子と共にシクロヘキサン環を形成する)、および式(iii)-CR₅=CR₆、(式中、R₅およびR₆は、各々個別に、水素、1から4個の炭素原子を持つアルキルを表わすかまたはR₅およびR₆は、隣接する炭素原子と共にベンゼン環を形成する)、から選択された2価の基をあらわし、R₁は水素を表わし、R₂はヒドロキシを表わすかまたはR₁およびR₂は、一緒にされて単純結合を形成する】で示される、N-(メルカプト アルキル) スクシニアミド酸またはN-(メルカプト アルキル) コハク酸イミドの少なくとも1種の誘導体またはそれらの同族体の1種および遊離酸形化合物の有機または無機塩基の塩を含む、毛髪のパーマメント変形の最初の段階のための化粧用組成物に関する。

【0004】前記の一般式(I)の組成物が、塩の形で提供される場合、より具体的にはそれはアンモニウム塩であるか、第2級または第3級のアミン塩またはアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩である。前記一般式(I)において、R₃およびR₄基が近接の炭素原子と共にシクロヘキサン環を形成するとき、対応する2価の基は、1、2-シクロヘキシリデン基である。さらに、基R₅およびR₆が、隣接する炭素原子と共にベンゼン環を形成するとき、対応する2価の基は、O-フェニレン基である。1から4個の炭素原子を持つアルキルは、メチル、エチル、プロピル、イソプロピルまたはブチル基を意味する。前記の式(I)、【式中、R₁は水素をあらわし、R₂はヒドロキシを表わす】の化合物のうち、主として次のものがあげられる。

N-(2-メルカプト エチル) スクシニアミド酸、

6

N-(3-メルカプト プロピル) スクシニアミド酸、
N-(2-メルカプト エチル) ヘキサヒドロフタルアミド酸、
N-(3-メルカプト プロピル) ヘキサヒドロフタルアミド酸、
N-(2-メルカプト エチル) フタルアミド酸、
N-(3-メルカプト プロピル) フタルアミド酸、
N-(2-メルカプト エチル) グルタルアミド酸、
N-(3-メルカプト プロピル) グルタルアミド酸および
N-(2-メルカプト エチル) マレアミド酸。

前記の式(I)、【式中、R₁およびR₂は、一緒にされて単純結合を形成する。】の化合物のうち、主として次のものがあげられる。

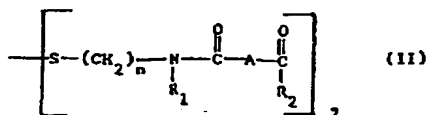
N-(2-メルカプト エチル) コハク酸イミド、
N-(3-メルカプト プロピル) コハク酸イミド、
N-(2-メルカプト エチル) グルタルイミド、
N-(3-メルカプト プロピル) グルタルイミド、
N-(2-メルカプト エチル) ヘキサヒドロフタルイミド および
N-(3-メルカプト プロピル) ヘキサヒドロフタルイミド。

【0005】式(I)の化合物のあるものは、既知であるが、他のものは新規である。これら新規のものに関しては、後記で、それらを得る様々な方法とその製法例のいくつかをあげる。この発明の組成物において、一般式(I)の還元剤は、還元組成物の総重量を基にして通常2から20重量%、好ましくは5から10重量%の範囲の量で存在する。組成物のpHは、好ましくは4.5と11の間、より具体的には6と10の間にあり、pHは、例えば、アンモニア、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、炭酸または重炭酸アルカリまたはアンモニウム、水酸化アルカリ等のアルカリ剤を使うことにより、または、例えば塩酸、酢酸、乳酸、シュウ酸、またはホウ酸等の酸性化剤を使うことにより得られる。還元組成物はまた、例えば、チオグリコール酸、グリセリンまたはグリコールモノチオグリコール酸エステル、システアミンおよび、N-アセチルシステアミンまたはN-プロピオニルシステアミン等のそのC1-C4アシル誘導体、システイン、N-アセチルシステイン、N-(2-メルカプトエチル) グルコンアミド、β-メルカプロピオン酸およびその誘導体等の糖のN-メルカプトアルキルアミド、チオ乳酸、チオリンゴ酸、パンテテイン、チオグリセリン、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の亜硫酸塩または亜硫酸水素塩、EP特許出願354835に記載されているN-(メルカプトアルキル) ω-ヒドロキシアルキルアミド、EP特許出願368763に記載されているN-モノまたはN、N-ジアルキル4-メルカプトブチルアミドおよびEP特許出願403267に記載されているア

ミノメルカプト アルキルアミド等の他の既知の還元剤をも含む。還元組成物はまた、例えばフランス特許番号7932078、8026421および8916273の組成物に使用されているような陽イオン ポリマーまたはフランス特許番号8217364の組成物に使用されているようなヨネン型陽イオン ポリマー、軟化剤およびラノリンの主として第4級アンモニウム誘導体、タンパク質加水分解物、ワックス、乳白剤、香料、染料、非イオンまたは陽イオン表面活性剤、処置剤または例えば尿素、ピロリドンまたはチオモルホリン等の浸透剤等の様々な成分を含むことができる。この発明の還元剤はまた、毛髪のパーマネントまたはまっすぐにする処置を受けている人に受け入れられるくらいの一定量の熱を、毛髪への適用中に起こさせる、発熱型であり得る。

【0006】この発明の組成物の賦形剤は、好ましくは水または、エタノール、イソプロパノールまたはブタノール等の低級アルコールの水素アルコール性溶液である。組成物が毛髪をまっすぐにする（カールまたはちぢれを除く）施術のためのものである場合、還元組成物は、毛髪をできるだけ硬く保つようにクリーム（の形が好ましい。これらのクリームは、“高粘度の”乳剤、例えばグリセリンステアラート、グリコールステアラート、自己乳化ワックス、脂肪アルコール等に基づく、“高粘度の”乳化剤の形で提供される。毛髪を“膠”化するカルボキシビニルポリマーまたはコポリマー等の増粘剤を含む液体またはゲルもまた、セットの間、毛髪をなめらかな状態に保つのに使用され得る。この発明の組成物はまた、具体例によると、いわゆる“自己中和化剤”または“自己調整剤”の形のものであり得、この場合式（I）の還元化合物は、還元組成物においてパーマネント自己中和での使用が知られているかまたは、つぎの一般式、

【化6】



【式中、n、R₁、R₂およびAは式（I）で与えられたのと同じ意味をもつ。】で示され得る式（I）の化合物から誘導された少なくとも1種のジスルフィドと配合されている。既知のジスルフィドのうち、主な例をあげると、ジチオグリコール酸、ジチオグリセリン、シスタミン、N、N-ジアセチルシスタミン、シスチン、パンテテインおよび、EP特許出願番号354835に記載されたN-（メルカプトアルキル）ω-ヒドロキシアルキルアミドのジスルフィド、EP特許出願番号368763に記載されたN-モノまたはN、N-ジアルキル4-メルカプトブチルアミドのジスルフィド、EP特許出願番号403267に記載されたアミノメルカプトアルキルアミドのスルフィドである。式（I I）のジスルフィ

ドのうち、次のものが主な例としてあげられる。

ビス [N-（3-カルボキシプロピオン）N-エチル] ジスルフィド

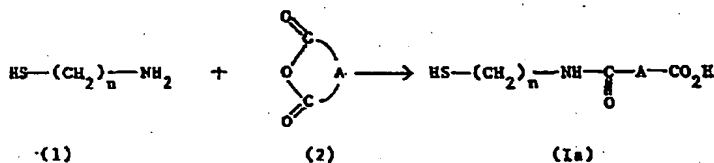
ビス [N-（2-カルボキシシクロヘキサン カルボニル）N-エチル] ジスルフィドおよび

ビス [N-エチルコハク酸イミド] ジスルフィドジスルフィドは、一般に、式（I）のチオールに対しては、0.5から2.5、好ましくは1から2（米国特許番号3768490参照）のモル量で組成物中に存在する。

【0007】この発明はまた、第1段階で、前記で規定された還元組成物を約5から60分間毛髪に適用することによってケラチンのジスルフィド結合を還元し、第2段階で、酸化組成物を毛髪に適用するかまたは好ましくは空気中の酸素を毛髪に作用させることによって、この結合を再生することを含む、毛髪のパーマネント変形の方法に関するものである。この発明はまた、前記で規定された還元組成物を、前もって直径4から20mmのローラーに巻かれた濡れた毛髪に適用する、毛髪のウェイブ法にも関している。組成物は、所望により、徐々に、ローラーをまいていく途中の髪に適用する。還元組成物は、次に、5から60分間、好ましくは5から30分間毛髪に作用させても良い。次に毛髪を完全にすすぎ、その後酸化組成物を、角質のジスルフィド結合を再生するために、2から10分の定着期間ローラーを巻かれた毛髪に適用する。ローラーを取り外した後、毛髪を完全にすすぎ、酸化組成物、即ち酸化剤は、現在用いられている型から成り、酸化剤としてH₂O₂、臭素酸アルカリ、ペル塩（persalt）、ポリチオナートまたは臭素酸アルカリおよびペル塩の混合物を含む。この酸化は、短時間にもまたは長引かせることもできる。H₂O₂の濃度は、1から20容積、好ましくは1から10容積の間で変化し得る。臭素酸アルカリの濃度は2から12パーセントで変わる。ペル塩の濃度は、酸化組成物の全重量を基にして0.1から15重量パーセントで変わる。酸化組成物のpHは、一般に2と10の間である。この発明はまた、この発明の還元組成物を毛髪に適用し、大きな歯を持った櫛または櫛の背でまたは手で毛髪を梳くことによって、毛髪を新しい形に固定するように毛髪を物理的に変形させることを含む、毛髪をまっすぐにする方法に関するものである。5から60分、具体的には5から30分の定着時間の後、毛髪を、もう一度梳いてから注意深くすすぎ。次に酸化および定着組成物を毛髪に適用し、2から10分間、毛髪に接触させる。次に毛髪を完全にすすぎ。

【0008】一般式（I）の化合物は既知の方法によって製造される。N-（メルカプトアルキル）スクシンアミド酸またはそれらの同族体、即ち式（I）、【式中、R₁=HおよびR₂=OHである】で示される化合物は、メルカプトアルキルアミン（I）を次の反応式により式（2）の無水物に反応させることによって得られる。

【化7】



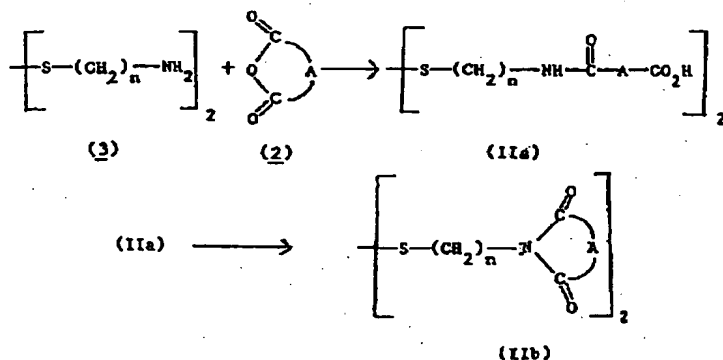
使用されるメルカプト アルキルアミン (1) は、2-メルカプトエチレンアミンまたはシステアミン ($n=2$)、または3-メルカプトプロピルアミン ($n=3$) である。無水物 (2) は、無水コハク酸、無水マレイン酸、1,2-シクロヘキサジカルボン酸無水物、無水フタル酸、メチルコハク酸無水物または無水グルタル酸である。無水物 (2) の開裂反応は、一般に、不活性雰囲気のもとで、メタノール、エタノール、イソプロパノールまたはブタノール等のアルコール中、式 (1a) の酸が容易に環化するようなアルコールの沸点、0と110℃の間で実施される。メルカプトアルキルアミン (1) の塩、主に塩酸を使用するのが有利であり、この場合の好ましい溶媒はエタノールであり、アミンを遊離するの

によって得られる。脱水反応を実施するために、好ましくは、反応の過程で形成された水と共に共沸混合物を形成する、トルエンまたはキシレン等の、十分高い沸点をもつ、芳香族溶媒を選ぶ。この場合、水分離器 (ディーンスターク=Dean Stark) を使用すると、留去された水の容量を計ることによって反応の進行を追及することが容易になる。N-(メルカプトアルキル)コハク酸イミドまたはその同族体はまた、メルカプトアルキルアミン (1) および無水物 (2) を出発物質として、溶媒の存在下でまたは溶媒無しに、スクシニアミド酸誘導体 (1a) を中間に単離して得られ、反応溶媒を使用しないときは、減圧下に混合物を長時間加熱することによって環化を実施することができる。反応の行程で、一定量のチオールが対応するジスルフィドへと酸化された場合には、次に反応混合物を同量の水で2倍に希釈し、スルホン酸樹脂および粉末亜鉛の混合物の存在下で、3から10時間かき混ぜる。ジスルフィドの大部分を還元すると、その反応混合物を濾過し、直接に使われ得る、目的生成物の溶液を得る。自己中和組成物の場合、酸化されてジスルフィドになった一定量のチオールを含む反応混合物が、ジスルフィドの還元を行わずに、使用され得る。ある場合においては、用いられる無水物 (2) の性質によって、スクシニアミド酸 (1a) は容易に環化し、酸および対応するイミドの混合物が得られる。この発明のジスルフィド (11) は、無条件の空気によるまたは好ましくは、例えば、2価鉄イオンの所望による存在下での H_2O_2 を使うことによる、式 (1) の化合物の酸化によって得られる。

【0009】N-(メルカプトアルキル)コハク酸イミドの誘導体またはそれらの同族体、即ち、式 (1)、[式中、 R_1 および R_2 は一緒になって、単結合を形成する] の化合物は、式 (1a) のスクシニアミド酸の脱水

【0010】ジスルフィド (11) はまた、式 (3) のジスルフィドと式 (2) の無水物との下記の反応式による反応によって得られる。

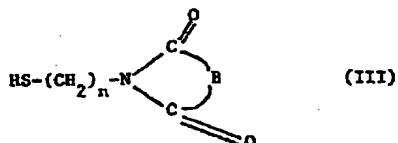
【化8】



ジスルフィド (I I a) は、長時間加熱で、式 (I I b) のジスルフィドになる。

【0011】この発明はまた、新規工業製品として、一般式 (III) および (IV)、

【化9】



【式中、nは2または3、Bは、

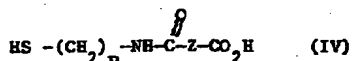
(i) $-(CH_2)_m-$

(ii) 1, 2-シクロヘキシリデン、および

(iii) $-CH=CH-$ この後者の場合nは3、

から成る群から選択された2価の基を表す。】で示される化合物およびそれらの対応するジスルフィド並びに

【化10】



【式中、nは2または3、

(a) nが2のとき、Zは1, 2-シクロヘキシリデンを表わし、

(b) nが3のとき、Zは、

(i) $-(CH_2)_m-$ (式中、mは2または3、)

(ii) $-CH=CH-$ 、

(iii) 1, 2-シクロヘキシリデン、および

(iv) o-フェニレン

から成る群から選択された2価の基である。】で示される化合物およびそれらの対応するジスルフィドと、nが2でZがo-フェニレンを表わすときの対応するジスルフィドに関するものである。

【0012】以下、数例の式 (I) および式 (I I) の*

元素分析: $C_6H_{11}NO_3S$

計算値: C: 40.66 H: 6.26 N: 7.90 O: 27.08 S: 18.09

実測値: 40.79 6.24 7.91 27.04 17.89

(b) システアミンから出発

5 gのシステアミンおよび6 gの無水コハク酸の混合物を、不活性雰囲気下で温度約100℃でかき混ぜる。出発生成物の変換は、反応の開始後1時間半で実際上全部になる。混合物を50 cm³の水に溶かし、混合物中に存在するジスルフィドを変形するために、5 gのスルホン酸樹脂および3 gの粉末亜鉛を、かき混ぜながら、それに加える。樹脂を濾過によって除去し、濾液を減圧下で濃縮する。乾燥後、9 gのN-(2-メルカプトエチル) スクシニアミド酸を得るが、その特性は、前記 (a) の工程によって得られた酸の特性と同一である。

【0013】実施例 I I N-(2-メルカプトエチル) コハク酸イミドの製法

(a) システアミンから出発

*化合物の製法と数例のこの発明の還元組成物および毛髪のパーマネント変形の方法でのそれらの使用を、説明のためにあげるが、これらは限定を目的とするものではない。

実施例 I N-(2-メルカプトエチル) スクシニアミド酸の製造

(a) 塩酸システアミンから出発

不活性雰囲気下で、114 gの塩酸システアミンを反応器に入れ、それに180 cm³の無水エタノールに溶かした133 cm³のトリエタノールアミンを、機械でかき混ぜながら、室温で、ゆっくり加える。僅かな発熱が観察され、100 gの無水コハク酸を、媒体を40℃に近い温度に保ちながら、入れる。次に混合物を室温で3時間かき混ぜて、不活性雰囲気下で、一晩置く。無水物の変換、気相クロマトグラフィー (V. P. C.) で追跡し、残留アミンの量により出発アミンの変換を追跡する。3時間の反応の後、出発物は、事実上残っていない。塩を濾過によって除去し、濾液を減圧下で濃縮する。170 gの粗生成物を得、室温でペースト状の固体の形に結晶化する。この生成物を、沸騰するまで漸進的に加熱された1, 2-ジクロロエチレン200 cm³中で、不活性雰囲気下でかき混ぜる。室温にもどった後、2つの液相が観察され、0℃で4時間冷却する。できた固体を濾過し、100 cm³のエチルエーテルで3回洗浄し、減圧下で乾燥する。125 gの白色粉末を得、酢酸エチル中で加熱再結晶する。冷却、濾過、および45℃の真空下で乾燥後、100 gのN-(メルカプトエチル) スクシニアミド酸を、82℃の融点を持つ白色固体の形で得る。NMR 250 MHz スペクトルが期待される構造と一致する。チオールおよびカルボン酸官能基の測定量は、理論上の95%より大きい。

不活性雰囲気下で、5 gのシステアミンおよび6 gの無水コハク酸の混合物を6時間かき混ぜながら、温度約130℃に加熱する。無水コハク酸の完全な変換には、約1時間半を要する (V. P. C.)。この段階で、環化反応を容易にするために、反応混合物を減圧下に置く。反応混合物の変化を、非変換コハク酸N-(2-メルカプトエチル) の酸滴定による定量により追跡する。反応の終わりに、混合物を冷却し、7 gの粗生成物を得、それを50 cm³の水に溶かし、それに10 gのスルホン酸樹脂を、かき混ぜながら加える。1時間かき混ぜた後、反応をうけていない微量のシステアミンまたはシスタミンのこん跡を固定した、樹脂を濾過で除去する。所望により存在するジスルフィドを還元するために、かき混ぜた濾液に10 gのスルホン酸樹脂および3 gの粉末

13

亜鉛を加える。3時間後、混合物を濾過し、濾液を減圧下で濃縮する。乾燥後、5gのN-(2-メルカプトエチル)コハク酸イミドを、融点45℃の白色粉末の形で*

元素分析: $C_8H_{11}N_2O_4S$

計算値: C: 45.27 H: 5.70 N: 8.80 O: 20.10 S: 20.14

実測値: 45.32 5.72 8.64 20.10 20.14

(b) N-(2-メルカプトエチル)スクシンアミド酸から出発

水分離器(ディーン スターク)を備えた100cm³の反応器の中で、50cm³のキシレン中の20gのN-(2-メルカプトエチル)スクシンアミド酸の混合物を不活性雰囲気下で、かき混ぜて温度140℃に加熱する。約5時間の反応後、理論上の量(2cm³)の水が留去されている。次に、キシレンを減圧下で蒸留する。粗生成物を乾燥し、18gのペースト状生成物を得るが、それはゆっくりと室温で結晶化し、その特性は、直前の(a)項の方法によって製造される生成物のものと同一である。

*

元素分析: $C_{12}H_{20}N_2O_6S_2$

計算値: C: 40.89 H: 5.72 N: 7.95 O: 27.24 S: 18.20

観測値: 40.64 5.77 7.95 27.3 18.00

【0015】実施例IV ビス[(N-エチルコハク酸イミド)]ジスルフィド15.9g(0.1mol)の実施例2記載のN-(2-メルカプトエチル)コハク酸イミドを、約200cm³のエタノールおよび200cm³の水に溶かす。その溶液を15から20℃の間の温度まで冷却し、2、3滴の20%アンモニアを加えて、アルカリ性pHにする。110倍のH₂O₂を、全部のチオールがジスルフィドへと変換するまでゆっくりと加える。(ヨウ素による定量)溶液を、ガラスフィルター上での濾過によって透明にし、減圧下で約100cm³まで★

元素分析: $C_{12}H_{16}N_2O_4S_2$

計算値: C 44.55 H 5.10

実測値: 45.66 5.03

【0016】実施例V N-(2-メルカプトエチル)ヘキサヒドロフタルアミド酸の製法不活性雰囲気下に保たれ、0から5℃の間の温度にまで冷却された、40cm³のメタノール中の7.72g(0.1mol)のシステアミンの溶液に、15.43g(0.1mol)のヘキサヒドロフタル酸無水物を、分けて加える。この温度で7時間かき混ぜた後、微量の出発システアミンが残る。溶液を減圧下、室温で、乾固するまで蒸発する。23gのN-(2-メルカプトエチル)ヘキサヒドロフタル酸を、無色の油状物の形で得る。NMR¹H 80MHz スペクトラムが、期待される構造に対応する。

【0017】実施例VI N-(2-メルカプトエチル)ヘキサヒドロフタルイミドの製法ディーン-スター

14

*得る。NMR¹Hおよび¹³Cスペクトラムが、期待される構造に一致する。

※【0014】実施例III ビス[N-(3-カルボキシプロピオニル)N-エチル]ジスルフィドの製法 80cm³のエタノール中の3.7gのシステアミンおよび2gの無水コハク酸の溶液を、エタノールの沸点に10時間、かき混ぜながら加熱すると、その終了時に、全ての無水物が変換する。混合物を一晩とその次の1日室温に置き、全てのチオールがジスルフィドに変換されるまで、空気を溶液の真ん中に吹き込む。混合物を半分の容積まで濃縮して0℃まで冷却する。結晶化したジスルフィドを濾過して乾燥する。2gのビス[N-(カルボキシプロピオニル)N-エチル]ジスルフィドを融点141℃の白色粉末の形で得る。

★で濃縮する。0℃まで冷却した後、白色の固体を濾過し、再び最少量のエタノールに溶かす。溶液を濾過し、真空下で結晶化が始まるまで濃縮する。次に、それを+5℃まで冷却し、できた結晶を濾過し、60-70℃、真空下で乾燥する。12.8gのビス(N-コハク酸イミドエチル)ジスルフィドを、119℃の融点をもつ白色固体の形で得る。

NMR¹H 80MHz スペクトラムが、期待される構造に一致する。

N O S
8.85 20.23 20.27
8.78 20.40 20.21

クを備えた反応器中に、不活性ガス下で、15.43g(0.2mol)のシステアミン、100cm³のトルエンおよび30.83g(0.2mol)のヘキサヒドロフタル酸無水物を導入する。混合物をかき混ぜて還流するまで加熱し、形成された水を留去する。4時間の還流後、反応が完了する。反応媒体を減圧下で、乾固するまで蒸発させ、生成する白色固体を、酢酸エチル中の再結晶化により精製する。70℃の真空下で乾燥後、3.75gのN-(2-メルカプトエチル)ヘキサヒドロフタルイミドを、79-80℃の融点を持つ白色固体の形で得る。

NMR¹H 80MHz スペクトラムが、期待される構造に一致する。

元素分析: $C_{10}H_{15}NO_2$

	C	H	N	O	S
計算値:	56.31	7.09	6.57	15.00	15.03
実測値:	56.07	7.11	6.39	15.02	14.93

【0018】実施例 VII N-(3-メルカプトプロピル) グルタルアミド酸
不活性雰囲気下に保たれ、室温でかき混ぜられた、20 cm³のメタノール中の6.84 g (0.075モル)の3-メルカプトプロピルアミン (ホモシステアミン) 溶液に、8.56 g (0.075モル)の無水グルタル酸を、反応混合物の温度を40℃以下に保ちながら、分けて入れる。6時間30分間かき混ぜた後、その反応は完了する。その溶液を乾固するまで減圧下で蒸発させ*

*る。それからその生成物を60℃以下の温度の真空中で乾燥し、19.5 gのN-(3-メルカプトプロピル) グルタルアミド酸を、無色の油状物の形態で得る。NMR¹H80MHz (メガヘルツ) のスペクトルが、期待される構造と一致する。

【0019】組成物の実施例

実施例 1

この発明による毛髪のパーマネント変形のため還元組成物を、下記の物質を混ぜ合わせる事によって製造する。

N-(2-メルカプトエチル) スクシニアミド酸	18 g
シーメックス (Chime x) から商標名 "シーメクサン (CHIMEX ANE) CI" で 売られている、オレオセチルジメチルヒドロキシエチルアンモニウムクロリド	0.3 g
香料、十分な量	
防腐剤、十分な量	
脱塩水、100 gに対して十分な量	

この組成物は、毛髪をセットするためのローラーに前も ※の組成物を毛髪に作用させた後に、その毛髪を水で完全して巻かれた湿った毛髪に適用される。約15分間、こ※ に洗浄し、下記に示す酸化組成物を適用する。

H ₂ O ₂	8倍の量に対して十分な量
安定剤	十分な量
ラウリルジメチルアミンオキシド	0.7 g
香料	十分な量
乳酸	pH=3.0にするのに十分な量
脱塩水	100 gに対して十分な量

この酸化組成物を、ローラーが取り外された場所の毛髪 ★す。この実施例では、酸化組成物は、下記のものによって約10分間作用させておき、毛髪を完全に水で洗う。30 て代替することができる。

フードの下で乾燥した後、毛髪は、美しいカールを現わ★

H ₂ O ₂	8倍の量に対して十分な量
安定剤	十分な量
香料	十分な量
クエン酸	pH=3.5にするのに十分な量
脱塩水	100 gに対して十分な量

【0020】実施例 2

実施例1において示されたものと同じ方法で、毛髪のパ

ーマネント変形を、下記の還元または酸化組成物を用いることで実施できる。

A. 還元組成物

N-(2-メルカプトエチル) スクシニアミド酸	13 g
ビス [N-(3-カルボキシプロピオニル) N-エチル] ジスルフィド	5 g
モノエタノールアミン	pH=9.0にするのに十分な量
ゴールドシュミット (Goldschmidt) 社から商標名 "テゴベタイン (TEGOBETAINE) HS" で売出されているコブラモノグリセリド含有ココイルアミドプロピルベタイン	0.3 g
香料	十分な量
防腐剤	十分な量
脱塩水	100 gに対して十分な量
	100 g

17	18
B. 酸化組成物	
臭化ナトリウム	8 g
トリエタノールアミン pH=8.0にするのに十分な量	
リン酸1ナトリウム水化物 (12H ₂ O)	0.3 g
リン酸3ナトリウム水化物 (2H ₂ O)	0.5 g
ゴールドシュミット (Goldschmidt) 社から商標名 "テゴベタイン (TEGOBETAINE) HS" で売出さ れている コブラモノグリセリド含有ココイルアミドプロピル ベタイン	1 g
脱塩水 100 gに対して十分な量	

【0021】 実施例 3

A. 還元組成物	
N-(2-メルカプト エチル) コハク酸イミド	10 g
モノエタノールアミン pH=9.0になるのに十分な量	
シーメックス (Chimex) 社から商標名"シーメキサン (CHIMEXAN) CI" で売出されたオレオセチル ジメチル ヒドロキシエチル アンモニウムクロリド	0.3 g
香料 十分な量	
防腐剤 十分な量	
脱塩水 100 gに対して十分な量	
B. 酸化組成物	
H ₂ O ₂ 200倍量で	4.8 g
8-ヒドロキシ キノレイン 硫酸塩	0.01 g
フェナセチン	0.05 g
クエン酸 pH=3.0になるのに十分な量	
香料 十分な量	
脱塩水 100 gに対して十分な量	

【0022】

実施例 4

A. 還元組成物	
N-(2-メルカプト エチル) スクシニアミド酸	6 g
N-(2-メルカプト エチル) コハク酸イミド	4 g
ビス [N-(3-カルボキシプロピオニル) N-エチル] ジスルフィド	2 g
モノエタノールアミン pH=8.7にするのに十分な量	
セチル トリメチル アンモニウムクロリド	1 g
香料 十分な量	
防腐剤 十分な量	
脱塩水 100 gに対して十分な量	100 g
B. 酸化組成物	
H ₂ O ₂ 8倍量に対して十分な量	
ヘンケル社から商標名"シボン アオス (SIPON- AOS) 225" で売られているラウリル ナトリウム/ ミリスチル エーテル 硫酸ナトリウム (70/30の割合、 2.2モルのエチレンオキシドで エーテル化されている) の混合物	3.5 g
安定剤 十分な量	
香料 十分な量	

19	クエン酸	pH=3.0にするのに十分な量	20
	脱塩水	100gに対して十分な量	100g

【0023】

実施例 5

A. 還元組成物

N-(2-メルカプト エチル) ヘキサヒドロフタルアミド酸	11.5g
モノエタノールアミン	pH=9.0になるのに十分な量
シーメックス (Chimex) 社から商標名 "シーメキサン (CHIMEXANE) CI" で売られているオレオセチル	
ジメチル ヒドロキシエチル アンモニウムクロリド	0.3g

香料	十分な量
防腐剤	十分な量
脱塩水	100gに対して十分な量
	100g

B. 酸化組成物

H ₂ O ₂	200倍量で	4.8g
硫酸	8-ヒドロキシ キノレイン	0.01g
フェナセチン		0.05g
クエン酸	pH=3.0になるのに十分な量	
香料	十分な量	
脱塩水	100gに対して十分な量	100g

【0024】

実施例 6

A. 還元組成物

N-(2-メルカプト エチル) ヘキサヒドロフタルイミド	16g
モノエタノールアミン	pH=9.0にするのに十分な量
シーメックス (Chimex) 社から商標名 "シーメキサン (CHIMEXANE) CI" で売られているオレオセチル	
ジメチル ヒドロキシエチル アンモニウムクロリド	0.3g

香料	十分な量
防腐剤	十分な量
脱塩水	100gに対して十分な量
	100g

B. 酸化組成物

H ₂ O ₂	200倍量で	4.8g
硫酸	8-ヒドロキシ キノレイン	0.01g
フェナセチン		0.05g
クエン酸	pH=3.0にするのに十分な量	
香料	十分な量	
脱塩水	100gに対して十分な量	100g

【0025】

実施例 7

A. 還元組成物

N-(2-メルカプト エチル) スクシニアミド酸	9.3g
ジーエイエフ (GAF) 社から商標名 "コポリマー (KOPO-LYMER) 845" で売られている、20重量%水溶液中の	
Nビニルピロリドン/メタクリル酸ジメチルアミノエチル	
共重合体	1g

アンモニア	pH=9.0にするのに十分な量
香料	十分な量
色素	十分な量
防腐剤	十分な量

21		22
水	100 g に対して十分な量	100 g
B. 酸化組成物		
H ₂ O ₂	200 倍量で	4.8 g
クエン酸	pH=3.0 にするのに十分な量	
香料	十分な量	
脱塩水	100 g に対して十分な量	100 g

【0026】

実施例 8

A. 還元組成物		
システイン		2.5 g
N-(2-メルカプト エチル) スクシンアミド酸		3.63 g
シーメックス (Chime x) 社から商標名 “シーメツクスアン (CHIMEXANE) CI” で売出された、オレオセチルー ジメチル ヒドロキシエチルアンモニウムクロリド		1.30 g
モノエタノールアミン	pH=9.0 にするのに十分な量	
香料	十分な量	
脱塩水	100 g に対して十分な量	100 g
B. 酸化組成物		
H ₂ O ₂	200 倍量で	4.8 g
クエン酸	pH=3.0 にするのに十分な量	
香料	十分な量	
脱塩水	100 g に対して十分な量	100 g

【0027】

実施例 9

A. 還元組成物		
システイン		1.3 g
N-(2-メルカプト エチル) スクシンアミド酸		5.31 g
シーメックス (Chime x) 社から商標名 “シーメキサン (CHIMEXANE) CI” で売られている、オレオセチルー ジメチル ヒドロキシエチルアンモニウムクロリド		1.30 g
モノエタノールアミン	pH=9.0 にするのに十分な量	
脱塩水	100 g に対して十分な量	100 g
B. 酸化組成物		
H ₂ O ₂	200 倍量で	4.8 g
クエン酸	pH=3.0 にするのに十分な量	
香料	十分な量	
脱塩水	100 g に対して十分な量	100 g

【0028】

実施例 10

A. 還元組成物		
システイン		5.0 g
N-(2-メルカプト エチル) スクシンアミド酸		3.63 g
シーメックス (Chime x) から商標名 “シーメキサン (CIMEXANE) CI” で売られている、オレオセチルー ジメチル ヒドロキシエチル アンモニウムクロリド		1.30 g
モノエタノールアミン	pH=9.0 にするのに十分な量	
脱塩水	100 g に対して十分な量	100 g
B. 酸化組成物		
H ₂ O ₂	200 倍量で	4.8 g
クエン酸	pH=3.0 にするのに十分な量	

23		24
香料	十分な量	
脱塩水	100gに対して十分な量	100g

【0029】

実施例 11

A. 還元組成物

塩酸システアミン		2.77g
N-(2-メルカプトエチル)スクシンアミド酸		7.26g
シーメックス (Chime x) 社から商標名 "シーメキサン (CHIMEXANE) CI" で売られている、オレオセチルー ジメチル ヒドロキシエチルアンモニウムクロリド		1.30g
モノエタノールアミン	pH=9.0にするのに十分な量	
脱塩水	100gに対して十分な量	100g

B. 酸化組成物

H ₂ O ₂	200倍量で	4.8g
クエン酸	pH=3.0にするのに十分な量	
香料	十分な量	
脱塩水	100gに対して十分な量	100g

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.